

ELECTRICALLY CONDUCTIVE PASTE AND ELECTRICALLY CONDUCTIVE COATING FILM**Publication number:** JP4139267**Publication date:** 1992-05-13**Inventor:** IWASAKI MASANORI; YAMAMOTO YUZO; HAYASHI HIROMITSU**Applicant:** KAO CORP**Classification:****- international:** *H05K1/09; C09D5/24; C09D129/14; H01B1/22; H05K1/09; C09D5/24; C09D129/00; H01B1/22; (IPC1-7): C09D5/24; C09D129/14; H01B1/22; H05K1/09***- European:****Application number:** JP19900262281 19900929**Priority number(s):** JP19900262281 19900929

Report a data error here

Abstract of JP4139267

PURPOSE:To obtain a paste having improved adhesivity to the surface of a copper foil, insulation layer, etc., while keeping high electrical conductivity and useful for an electrode, etc., of electronic part and circuit part by compounding electrically conductive powder, a thermosetting organic binder, a specific polyvinyl acetal and a solvent. **CONSTITUTION:**The objective paste contains (A) preferably 80-95wt.% of electrically conductive powder (preferably copper powder), (B) a thermosetting organic binder (preferably resol-type phenolic resin or amino resin), (C) a polyvinyl acetal of formula $[l], (m)$ and (n) are constitution ratio of each unit and $0.5 \leq l/(l+m+n) \leq 0.9$ and $l < m/(l+m+n) \leq 0.1$; R is H or 1-5C alkyl; the average molecular weight is 1,000-300,000] and (D) a solvent. The sum of the binder and the polyvinyl acetal in the paste is preferably 5-50wt.%.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平4-139267

⑤ Int. Cl.⁵

C 09 D 5/24
129/14
H 01 B 1/22
H 05 K 1/09

識別記号

P Q W
P F Q

A
A

庁内整理番号

7211-4 J
6904-4 J
7244-5 C
8727-4 E

⑬ 公開 平成4年(1992)5月13日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

⑭ 発明の名称 導電性ペースト及び導電性塗膜

⑰ 特 願 平2-262281

⑱ 出 願 平2(1990)9月29日

⑲ 発 明 者 岩 崎 正 規 和歌山県和歌山市金龍寺丁4-1 花王紀和寮313号
⑲ 発 明 者 山 本 裕 三 和歌山県和歌山市梅原230-4
⑲ 発 明 者 林 宏 光 和歌山県和歌山市西浜1450 花王水軒社宅415号
⑳ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
㉑ 代 理 人 弁 理 士 細 田 芳 徳 外1名

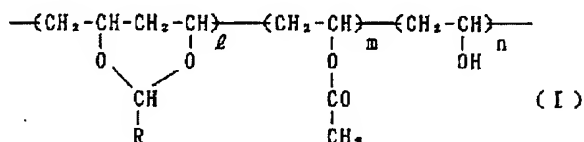
明 細 書

1. 発明の名称

導電性ペースト及び導電性塗膜

2. 特許請求の範囲

(1) 導電性粉末、熱硬化性有機バインダー、一般式(I)で表されるポリビニルアセタール、及び溶剤を含有することを特徴とする導電性ペースト。



(式中、 ℓ 、 m 、 n は各ユニットの構成比であって、 $0.5 \leq \ell / (\ell + m + n) \leq 0.9$ 、

$0 < m / (\ell + m + n) \leq 0.1$ であり、Rは水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示し、ポリビニルアセタールの平均分子量は1000以上30万以下である。)

(2) 請求項(1)記載のポリビニルアセタールが、一

般式(I)においてRがメチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基であることを特徴とする請求項(1)記載の導電性ペースト。

(3) 請求項(1)又は(2)記載の導電性ペーストを基材上に塗布又は印刷後、乾燥硬化して得られる導電性塗膜。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は長期間にわたって良好な密着性と導電性とを有する導電性ペースト、及び導電性塗膜に関するものである。より詳しくは、紙・フェノール樹脂基板やガラス・エポキシ樹脂基板などの回路基板上にスクリーン印刷等で塗布後加熱硬化することにより、金属や絶縁層との密着性に優れ、湿潤条件下特に高温時において高い密着性を維持した導電性塗膜を形成する、回路基板の電磁波ノイズ対策用もしくは回路基板の配線用の導体等の用途に用いるのに適した導電性ペースト、及び導電性塗膜に関するものである。

〔従来の技術〕

一般に導電性ペーストは、エポキシ樹脂、飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性有機バインダー（以下バインダーと略す）と導電性粉末及び溶剤とから基本的には構成されている。

この導電性ペーストは、従来から回路基板用の導体として用いられている。また最近では、プリント回路基板の電磁波ノイズ抑制材料として導電性ペーストを使用する試みも始まっている。即ち、この応用は基板上にアースパターンを含む回路パターンを有する導電層を形成してなる印刷配線基板において、前記基板の導電層が設けられた面のアースパターンの部分を除いて基板上に導電層を覆うように絶縁層が印刷され、前記基板の絶縁層を覆いアースパターンに接続するように導電性ペーストを印刷することにより、電磁波ノイズ抑制層を形成させ、電磁波ノイズ対策用回路基板の導体として使用するものである（特開昭63-15497号や実開昭55-29276号）。

〔發明が解決しようとする課題〕

細査中にバインダーの一例としてブチラール樹脂の記載がある。しかし、そのすべてが金属や絶縁層との密着性向上に効果があるわけではない。またどの分子構造のブチラール樹脂（分子量やブチラール基量等）を選んだらよいのかという開示が全くない。

上述のごとく従来の導電性ペーストは、金属や絶縁層との密着性及び信頼性に劣っており、この改善が強く要望されていた。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は以上のような現状に鑑みて鋭意検討した。その結果、特定のポリビニルアセタールを用いれば、高い導電性を保ったまま ($2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下、硬化条件: $160^\circ \text{C} \times 30 \text{分}$ エアーオープン中、導電性ペースト塗膜厚: $20 \mu \text{m}$ 、基材: ガラス・エポキシ樹脂基板 (CEM-3 基板)) 金属表面、特に金属銅表面との密着性の大幅な向上を達成できることを見出し、ここに本発明の完成を見たものである。

即ち本発明は、導電性粉末、熱硬化性有機バイ

従来の導電性ペーストは、回路基板上の金属や絶縁層との密着性が十分ではない。特に金属基材に対する密着性が十分ではない。さらに湿潤条件下、高温時での密着性の低下が大きい。このため、電磁波ノイズ対策用回路基板の電磁波ノイズ抑制層の導体や回路基板の配線用の導体として用いた場合、導電性ペーストと銅箔や絶縁層との接続の信頼性に欠けており、大きな問題となっている。

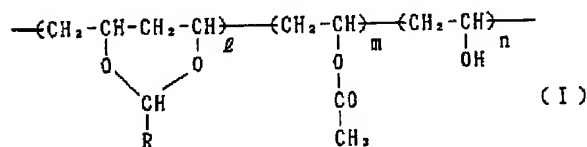
バインダーの改良例として、メラミン樹脂とポリエステル樹脂とレゾール型フェノール樹脂を用いて銅箔面との密着性、塗膜の半田耐熱性を改良した例（特開平1-167385号）があるが、導電性に十分満足いくものではない。

一方、導電性ペーストに可とう性付与剤を含ませることにより、半導体素子の金属フレーム等への接着性を改良した銀ペーストの例（特開昭63-161014号）がある。しかし、この発明の用途は本発明のそれと大きく異なっている。

また特開昭62-229601号(樹脂硬化型導電性ペーストおよび導電性回路板の製造方法)には、明

ンター、ポリビニルアセタール、溶剤を必須成分とすることを特徴とする導電性ペースト、及びこれを硬化させて得られる導電性塗膜に関するものである。

本発明で利用できるポリビニルアセタールは、次の一般式（I）



〔式中、 ℓ 、 m 、 n は各ユニットの構成比であつて、 $0.5 \leq \ell / (\ell + m + n) \leq 0.9$ 、 $0 < m / (\ell + m + n) \leq 0.1$ であり、 R は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示し、ポリビニルアセタールの平均分子量は1000以上30万以下である。〕

で表されるものである。

本発明で用いることのできるポリビニルアセタ

ールは、その平均分子量が1000以上30万以下の範囲が好ましく、より好ましくは5000以上20万以下の範囲に、さらに好ましくは1万以上17万以下の範囲に限定される。この理由はポリビニルアセタールの分子量が本発明の効果に影響を与え、分子量が1000未満の低分子体では導電性ペーストの密着性が十分には得られず、反面分子量が30万を超えると導電性ペーストの粘度が高くなり、印刷性が悪くなるからである。

一般式(I)で表されるポリビニルアセタール中のRは水素原子または炭素数1~5のアルキル基である。アルキル基としては直鎖状または分岐鎖状のいずれでもよいが、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。より好ましくは高温時の耐熱性が優れている点から、メチル基である。

一般式(I)で表されるポリビニルアセタール中の $l/(l+m+n)$ は、通常0.5以上0.9以下であり、好ましくは0.6以上0.8以下、さらに好ましくは0.65以上0.75以下である。0.5未満だ

と導電性ペーストの密着性が十分には得られない。逆に0.9を超えると合成上困難であるので好ましくない。また、 $m/(l+m+n)$ は、通常0より大きく0.1以下であり、好ましくは0より大きく0.03以下である。0.1を超えると導電性が悪くなるので好ましくない。

本発明で使用するポリビニルアセタールは一般式(I)で表されるが、 l 、 m 、 n 部の連鎖形式はブロック型でもランダム型でも構わない。

本発明で使用するポリビニルアセタールの合成方法は、自体公知の方法により合成することができる。即ち、塩酸、硫酸、硝酸等の酸触媒の存在下、水相中でポリビニルアルコールと炭素数1~5のアルデヒドとのアセタール化反応により得られる。合成が容易なのは、ポリビニルアルコール中のビニルアルコールユニットに対して炭素数1~5のアルデヒドを、通常約0.5~2.0モルの割合で反応させる場合である。

ポリビニルアセタールのほとんどは熱可塑性樹脂であるので、バインダーとして熱硬化性樹脂を

使用することが好ましい。本発明に用いられる導電性ペーストに有効に用いられる熱硬化性樹脂は、フェノール系樹脂、ユリア樹脂、アミノ樹脂、アルキド樹脂、ケイ素樹脂、フラン樹脂、不飽和または飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル・ポリオール樹脂、アクリル樹脂等の公知の熱硬化性樹脂を用いることができる。特にレゾール型フェノール系樹脂、アミノ樹脂が好ましい。

フェノール系樹脂としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-アルキルフェノール、クロルフェノール、ビスフェノールA、フェノールスルホン酸、レゾルシン等のフェノール性水酸基を有するものにホルマリン、フルフラール等のアルデヒド類を付加、縮合した樹脂を挙げることができる。

ノボラック型フェノール系樹脂を用いる場合はヘキサメチレンテトラミンを併用することが好ましい。

アミノ樹脂の中ではアルキルエーテル化メラミ

ン樹脂が有効で、重量平均分子量が500以上5万以下の範囲でかつアルキルエーテル化度が10%以上95%以下(100%でトリアジン環1ユニットに対し6個のアルキルエーテル基が導入される)の範囲が好ましい。

上記のアミノ樹脂を用いる場合は硬化反応促進のため、公知の酸触媒を介在させてもよい。酸性触媒としては、塩酸、リン酸等の鉱酸の他、リノール酸、オレイン酸等の有機脂肪酸、オレイン酸フェノール、リノール酸フェノール等の1価又は多価フェノール付加物、シュウ酸、酒石酸、パラトルエンスルホン酸またはそのアミン塩などの有機酸等、公知の酸が挙げられる。

導電性ペーストに使用される前述のバインダーは、単独あるいは2種以上混合して使用してもよい。

また、導電性ペーストに用いるバインダーとして上記の熱硬化性樹脂に加えて、必要に応じてポリヒドロキシスチレン(PHS)及び/又はその誘導体、ヒドロキシスチレン系共重合体及び/又

はその誘導体などを単独あるいは2種以上使用してもよい。ポリビニルアセタールはこれらのPHS系バインダーを用いると、密着性改善効果がより大きく引き出せる。

本発明に用いられる導電性ペースト中のバインダー(A)とポリビニルアセタール(B)の和(A+B)の配合量は、溶剤を除く全重量に対して5重量%以上50重量%以下の範囲が好ましく、より好ましくは5重量%以上40重量%以下である。5重量%未満の場合はバインダーの絶対量が不足して、導電性ペーストの密着性が減少する。さらに得られる導電性ペーストの流動性が悪くなり、印刷性が低下すると共に加熱硬化時に導電性粉末が酸化されやすくなり、導電性の低下をまねくので好ましくない。また、A+Bの量が50重量%を超えるときは逆に導電性粉末の絶対量が不足し、必要な導電性が得られないので好ましくない。

ポリビニルアセタール(B)とバインダー(A)との配合重量比(B/(A+B))は、0.01重量%以上50重量%以下の範囲が好ましく、より

好ましくは0.1重量%以上25重量%以下であり、さらに好ましくは0.2重量%以上10重量%以下である。ポリビニルアセタールが0.01重量%未満であると、導電性ペーストの密着性が十分には得られない。逆に50重量%より超えると、導電性ペーストの粘度が高くなり、印刷性が悪くなるので好ましくない。例えば、好適な例としてポリビニルアセタール(B)をバインダー(A)とポリビニルアセタールとの和(A+B)に対して0.2重量%以上10重量%以下の範囲で添加すると、その塗膜は添加しない場合は垂直引っ張り試験で0kg/cm²以上20kg/cm²未満の範囲であるのに対し、20kg/cm²以上40kg/cm²未満、場合によってはさらに40kg/cm²以上(硬化条件:160℃×30分エアオーブン中、ペースト塗膜厚:20μm、基材:ガラス・エポキシ樹脂基板(CEM-3基板))となり、密着力は容易に2~40kg/cm²に向上する。

本発明の導電性ペーストは、ポリビニルアセタール、バインダー、溶剤等の条件によりいわゆる海島構造を持った塗膜を形成することができる。

塗膜中に海島構造を有するものは、海島構造を持たない場合に比べて金属や絶縁層に対する密着性の向上効果大きい。ここで海島構造とは、樹脂中に分散しているポリビニルアセタール粒子の平均粒子径が0.01μm以上10μm未満のものを言う。

本発明の導電性ペースト中の導電性粉末としては、銅粉末、銀粉末、ニッケル粉末、アルミニウム粉末等の金属粉末、及び表面に上記金属の被覆層を有する粉末が挙げられるが、特に銅粉末が好ましい。ポリビニルアセタールの配合効果は銅粉末を用いた時、より大きな密着力改善効果が得られる。導電性粉末の形態は樹枝状、フレーク状、りん片状、球状、不定形のいずれの形態であってもよいが、好ましくは、電解により生成した樹枝状の電解銅粉、あるいは球状粉である。平均粒子径は、0.1μm以上30μm以下であることが好ましく、高密度、多接点充填の点から1μm以上10μm以下の樹枝状粉がより好ましい。

本発明の導電性ペースト中の導電性粉末の配合量は、溶剤を除く全重量に対して50重量%以上95

重量%以下の範囲が好ましく、より好ましくは60重量%以上95重量%以下、さらに好ましくは80重量%以上95重量%以下である。配合量が50重量%未満では導電性粉末の絶対量が不足して十分な導電性が得られず、逆に95重量%を超えるとバインダーの絶対量が不足して、導電性ペーストの基材との密着性が低下するので好ましくない。

本発明の導電性ペーストには、導電性粉末の酸化防止および分散性付与の両方の目的で、1価又は多価フェノール付加化合物、飽和あるいは不飽和脂肪酸またはその金属塩や高級脂肪酸アミンの中から選ばれる1種または2種以上の添加剤を用いてもよい。その中でも1価又は多価フェノール付加物がより好ましい。好ましい1価又は多価フェノール付加物としては(a)不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸エステル、(b)該フェノール付加物の飽和又は不飽和脂肪酸エステル、(c)該フェノール付加物のスルホン化物及び(d)該フェノール付加物のアミノ化物がある。例えばリノール酸フェノール、リシノール酸

フェノールなどが挙げられる。好ましい飽和脂肪酸としてはパルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸などが挙げられ、好ましい不飽和脂肪酸としては、例えばオレイン酸、リノール酸などが挙げられる。それらの金属塩としては、例えばナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられる。また、不飽和脂肪酸を60%以上含有するような、例えば大豆油、ゴマ油、オリーブ油、サフラワー油などの植物油を用いることも可能である。

上記の如き飽和あるいは不飽和脂肪酸またはその金属塩の添加量は導電性粉末に対して添加剤の総和が0.01重量%以上20重量%未満が好ましく、より好ましくは0.1重量%以上10重量%未満である。0.01重量%未満の場合は添加効果がほとんど現れず、20重量%以上になると添加量に見合う分散性の向上が得られないばかりでなく、逆に得られる塗膜の導電性やその耐久性が低下してしまうので好ましくない。

また、本発明の導電性ペースト中の高級脂肪酸アミンはアミノ基を有する有機化合物であれば何

でも使用可能であり、他の置換基を持っていたてもよい。例えば、 α -オレフィンから導かれるヒドロキシ基をもったアミンであってもよい。しかし、導電性粉末と共に用いることの必要性から、例えば溶剤に溶けない固体のものなどは使用できない。好ましいものは炭素数8~22の高級脂肪酸アミンである。かかる高級脂肪酸アミンとしては、ステアリルアミン、パルミチルアミン、ベヘニルアミンのような飽和モノアミン、オレイルアミンのような不飽和モノアミン、ステアリルプロピレンジアミン、オレイルプロピレンジアミンのようなジアミン等が挙げられる。

前記高級脂肪酸アミンは、導電性粉末に対してその総和が0.01重量%以上10重量%未満の割合で用いられるのが好ましい。

本発明の導電性ペーストには、導電性粉末の酸化防止のため、必要に応じて公知の還元剤またはキレート剤を1種または2種以上用いることができる。好ましい還元剤としては、例えば亜リン酸、次亜リン酸等の無機系還元剤、およびヒドロキノ

ン、カテコール類、アスコルビン酸類、ヒドラジン化合物、ホルマリン、水素化ホウ素化合物、還元糖類、エチレンジアミン4酢酸などのアミノポリカルボン酸類、オルトアミノフェノールなどのアミノフェノール類等が挙げられる。

本発明の導電性ペーストにおいて還元剤またはキレート剤を用いる場合は、導電性粉末に対して0.01重量%以上20重量%未満が好ましく、より好ましくは0.1重量%以上10重量%未満である。

本発明の導電性ペーストを製造するには、例えば、まずポリビニルアセタールを溶剤に溶かし、次いでバインダーと導電性粉末とを加え、これをディスパーやボールミルや三本ロールミル等により十分均一に混練して導電性ペーストを調製する。

ここで用いることのできる溶剤としては、アルコール類、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール等のエチレン系もしくはプロピレン系のグリコールエーテル類、アジピン酸ジメチル等の2塩基酸ジエステル類などの公知の溶剤が使用できる。またこれらを混合

して用いることもできる。溶剤の配合量は混練機の種類、混練条件及び溶剤の種類によって異なってくる。混練終了後のペースト粘度がスクリーン印刷の行なえる範囲で溶剤量を調整することが好ましい。

本発明の導電性ペーストを用いて、回路基板上に電磁波ノイズ抑制層を設けた電磁波ノイズ対策用回路基板を作製する方法は、例えば金属張積層板よりエッチドフォル法によって形成させた導電回路上に加熱硬化型又は紫外線硬化型の有機絶縁体をアースパターン部を除いて塗布して絶縁層を設け、絶縁体層上に本発明に係る導電性ペーストを用いて、スクリーン印刷によってアースパターンに接続するように絶縁体層上のほぼ全面に導電性ペーストを塗布し、これを加熱硬化させることにより、有効な電磁波ノイズ抑制層を有した電磁波ノイズ対策用回路基板を作製することができる。この回路基板は静電ノイズ抑制層としても有効に活用することができる。

さらに本発明の導電性ペーストを回路基板の配

線用の導体として使用する方法は、従来と同様の方法が使用できる。塗布する絶縁基板は、ガラス・エポキシ樹脂基板、紙・フェノール樹脂基板、セラミック基板、ポリカーボネート樹脂基板、ポリエチレンテレフタレート樹脂基板、ポリイミド樹脂基板、ポリオレフィン樹脂基板、塩化ビニル樹脂基板、ポリエステル樹脂基板、ABS樹脂基板、ポリメチルメタクリレート樹脂基板、メラミン樹脂基板、フェノール樹脂基板、エポキシ樹脂基板、ガラス基板などいずれでもよい。配線形成方法はスクリーン印刷、凹版印刷、スプレー又はハケ塗り等により塗布する方法を用いることができる。

本発明の導電性塗膜とは、このようにして基材上に本発明の導電性ペーストを塗布又は印刷後、該導電性ペーストを乾燥硬化させて得られる $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積固有抵抗を有する硬化体もしくは硬化塗膜を意味するものである。本発明の導電性ペーストを乾燥硬化させる方法は、通常エアオーブン中で 100°C 以上 250°C 以下の温度で

行なわれる。また、遠赤外線電気炉等の硬化方法も利用できる。

このようにして得られた本発明の導電性塗膜は、回路基板の電磁波ノイズ対策用もしくは回路基板の配線用の導体等の用途や電子機器部品、回路部品の電極等の用途としても有効に使用できる。

(以下余白)

〔実施例〕

以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。実施例及び比較例において「部」とは「重量部」を意味する。

実施例

(1) ペースト調製

第1表に示す導電性粉末、第2表に示すポリビニルアセタール、第3表に示す添加剤、及び第4表に示すバインダーを用いて第5表に示す組成となるようにディスパーや三本ロールミルにより十分均一に混練して本発明品に係わる導電性ペースト(No. 1~10)を調製した。

第1表

記号	種類	形態	平均粒子径(μm)
Cu-6	銅粉末	樹枝状	6
Cu-10	"	"	10
Ag	銀粉末	りん片状	0.6
Ni	ニッケル粉末	球状	3.6

第2表

番号	R	$l / (l+m+n)$	$m / (l+m+n)$	平均分子量
1	C_2H_4	0.58	0.025	12,500
2	C_2H_4	0.73	0.010	39,000
3	C_2H_4	0.76	0.018	180,000
4	C_2H_4	0.78	0.027	28,000
5	C_2H_4	0.75	0.023	300
6	C_2H_4	0.40	0.014	36,000

(註) 表中の記号は一般式(1)のものである。

第3表

記号	添加剤
a	オレイン酸
b	リノール酸フェノール
c	リノール酸
d	ステアリン酸アミン

第 4 表

記号	バインダー
A	イソブチル化メラミン樹脂 重量平均分子量 8,000 (有効分60%)
B	メチル化メラミン樹脂 重量平均分子量 12,000 (有効分60%)
C	レゾール型フェノール樹脂 重量平均分子量 4,500 (有効分59%)
D	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}_6\text{H}_4}} - \text{CH} \right]_n$ (重量平均分子量 9,500)
E	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}_6\text{H}_4}} - \text{CH} - \left(\text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_{0.5} \right]_n$ (重量平均分子量 2,200)
F	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}_6\text{H}_4}} - \text{CH} - \left(\text{CH}(\text{COOH}) - \text{CH}(\text{COOH}) \right)_{0.5} \right]_n$ (重量平均分子量 25,000)

第 5 表

No.	導電性ペースト組成物(部)※								塗膜体積 固有抵抗 (Ωcm)	耐湿性	密着性		湿潤条件下 での密着性		高温時で の密着性		印刷 性	
	導電性粉末		シリケート		バインダー		添加剤				密着性		密着性		密着性			
	記号	配合量	No.	配合量	記号	配合量	記号	配合量			銅箔	絶縁層	銅箔	絶縁層	銅箔	絶縁層		
本 発 明 品	1	Cu-6	100	1	0.07	A	6.93	a	3	1.3×10^{-4}	A	A	A	A	A	A	○	
	2	Cu-10	100	1	0.5	A	8.0	c	3	1.4×10^{-4}	A	A	A	A	A	A	○	
						D	3.5											
	3	Cu-10	100	2	1.7	A	2.8	b	2	1.0×10^{-4}	AA	A	AA	A	AA	A	A	○
						B	2.8											
						E	2.7											
	4	Cu-10	100	2	1	B	5	d	2	1.7×10^{-4}	AA	A	AA	A	A	A	A	○
						D	5											
	5	Cu-10	100	3	1.15	B	10.32	a	3	1.8×10^{-4}	A	A	A	A	A	A	A	○
						F	1.15											
	6	Cu-10	100	3	8	A	10	b	4	1.1×10^{-4}	AA	AA	AA	A	AA	A	AA	○
						D	1.7											
E						0.3												

※配合量は有効分換算値

第 5 表 (つづき)

No.		導電性ペースト組成物 (部) ※								塗膜体積 固有抵抗 (Ωcm)	耐湿性	密着性		湿潤条件下 での密着性		高温時で の密着性		印刷 性
		導電性粉末		シリコンセパ		バインダー		添加剤				銅箔	絶縁層	銅箔	絶縁層	銅箔	絶縁層	
		記号	配合量	No.	配合量	記号	配合量	記号	配合量									
本 発 明 品	7	Cu-10	100	3	0.6	A	19.4	d	3	1.2×10^{-4}	A	A	AA	A	AA	A	A	○
	8	Cu-10	100	3	0.3	A	10.2	c	3	9.5×10^{-5}	A	A	AA	A	A	A	A	○
						D	4.4											
	9	Cu-10	100	4	3	B	14.2	b	4	1.0×10^{-4}	AA	A	AA	A	A	A	A	○
						E	3.8											
	10	Cu-10	100	4	0.2	A	3	a	1	1.3×10^{-4}	AA	AA	AA	A	AA	A	A	○
						B	3											
						D	3											
11	Ag	100	3	3.5	A	12.2	b	3	4.1×10^{-5}	AA	A	AA	A	AA	A	A	○	
					D	1.5												
12	Ni	100	4	14	C	14	a	2	8.7×10^{-4}	A	A	AA	A	A	A	A	○	

※配合量は有効分換算値

第 5 表 (つづき)

No.	導電性ペースト組成物 (部) ※								塗膜体積 固有抵抗 (Ωcm)	耐湿性	密着性		湿潤条件下 での密着性		高温時で の密着性		印刷 性	
	導電性粉末		シリコンセパ		バインダー		添加剤				銅箔	絶縁層	銅箔	絶縁層	銅箔	絶縁層		
	記号	配合量	No.	配合量	記号	配合量	記号	配合量										
比較品	13	Cu-10	100	—	—	A	8.0	c	3	2.4×10^{-4}	A	C	B	C	B	D	C	○
						D	3.5											
	14	Cu-10	100	—	—	A	2.8	b	2	2.1×10^{-4}	A	D	C	D	C	D	C	○
						B	2.8											
						E	2.7											
	15	Cu-10	100	—	—	B	10.32	a	3	2.7×10^{-4}	B	D	B	D	B	D	C	○
						F	1.15											
	16	Cu-10	100	—	—	B	12	c	3	3.4×10^{-2}	B	D	C	D	C	D	D	△
	17	Cu-10	100	5	0.5	A	7	a	2.5	1.9×10^{-4}	A	C	B	C	B	C	C	○
						B	3											
						D	6											
	18	Cu-10	100	6	0.1	B	6.1	c	3	3.2×10^{-4}	A	C	B	C	B	C	C	○
E						4.2												

※配合量は有効分換算値

(2) 基板調製・印刷

2% HCl 水溶液で銅箔表面を数十秒エッチングして表面の酸化皮膜を除去したガラス・エポキシ樹脂基板 (CEM-3 基板、金属銅表面基板) 上に、得られた各導電性ペースト (No. 1~10) を用いて 180 メッシュテトロンスクリーンのスクリーン印刷機により、幅 1mm、全長 10cm の直線ラインを印刷した。次に 160℃ (エアークーリング中) で 10~30 分間加熱硬化し、厚さ 15~30 μm のペースト硬化膜を得た。

(3) 導電性塗膜の物性

上記の過程で得た導電回路について、下記方法により諸特性を調べた。その結果を併せて第 5 表に示す。

導電性 (塗膜体積固有抵抗) の測定

塗膜の導電性とは、加熱硬化された塗膜の体積固有抵抗をデジタルマルチメーター (アドバンテス社製 R6551) を用いて 2 端子法により測定した値である。

なお、体積固有抵抗の算出式を (1) 式に示す。

$$\text{体積固有抵抗 } (\Omega \cdot \text{cm}) = \frac{R \times t \times W}{L} \dots (1)$$

R : 電極間の抵抗値 (Ω)

t : 塗膜の厚さ (cm)

W : 塗膜の幅 (cm)

L : 電極間の距離 (cm)

耐湿性試験

塗膜の耐湿性とは、60℃、95% 相対湿度の環境下で 1000 時間の放置試験を行い、その前後での抵抗値の変化率 W_n を求めた。

$$\text{抵抗変化率 } W_n (R) = \frac{R_{1000} - R_0}{R_0} \times 100 \dots (2)$$

R_0 : 試験前の塗膜の抵抗値 (Ω)

R_{1000} : 1000 時間試験後の抵抗値 (Ω)

W_n の値により塗膜の耐湿性を次の様に表示する。

AA : W_n が 10% 未満

A : W_n が 10% 以上 30% 未満

B : W_n が 30% 以上 100% 未満

C : W_n が 100% 以上

密着性試験

塗膜の密着性には、銅箔及び有機絶縁層 (太陽インキ社製 S222 HR-6) 上に導電性ペーストを 15~30 μm の厚さにスクリーン印刷し、160℃ (エアークーリング中) で 10~30 分間加熱硬化し、厚さ 15~30 μm のペースト硬化膜を得た。続いて、ペースト硬化膜上に 10mm×10mm 角のステンレス製治具を接着剤で取り付け、プルゲージ垂直引っ張り試験機 (モトフジ社製 M1000 型) にて密着性を測定した。

測定結果は、次の判定基準に従って表示した。

AA : 40kg/cm² 以上

A : 20kg/cm² 以上 40kg/cm² 未満

B : 10kg/cm² 以上 20kg/cm² 未満

C : 5kg/cm² 以上 10kg/cm² 未満

D : 5kg/cm² 未満

湿潤条件下での密着性試験

上記の方法で形成した密着性評価基板を耐湿性

試験の後、密着性試験を行なった。判定基準は密着性試験の場合と同じである。

高温時での密着性試験

上記の方法で形成した密着性評価基板を有機酸系のフラックス槽に 4 秒間浸漬し、次いで 260℃ の熔融半田槽 (Pb/Sn=40/60) 中に 10 秒間浸漬する試験の後、密着性試験を行なった。判定基準は密着性試験の時と同じである。

印刷性試験

各導電性ペーストの印刷性を 180 メッシュテトロンスクリーンによるスクリーン印刷により評価した。判定基準は次の通りである。

○ : 良好な印刷性を有するもの

△ : 一応印刷可能なもの

× : 印刷不可能なもの

これらの試験の結果、本発明品 No. 1~10 の導電性銅ペーストはそれぞれ 10^{-4} ~ 10^{-5} Ωcm オーダーの優れた体積固有抵抗を示し、かつ後述の比較品 No. 13~18 に比べて密着性、湿潤条件下での密着性、高温時での密着性に特に優れていた。

また、本発明品№11の導電性銀ペースト、及び№12の導電性ニッケルペーストにおいても導電性銅ペーストの場合と同様に優れた密着性を有していた。

比較例

第5表に示す組成の比較品に係わる導電性ペースト（No. 13～18）を調製し、実施例と同様に基板に導体を形成した後、塗膜の体積固有抵抗を測定し、耐湿性、密着性、湿潤条件下での密着性、高温時での密着性、印刷性を調べた。結果を第5表に併せて示す。

（発明の効果）

本発明の導電性ペーストは、上記のように特定の化学構造を有する有機高分子、即ちポリビニルアセタールを用いたところに大きな特徴を有している。本発明によると、高い導電性を保ったまま、銅箔表面や絶縁層との密着性を大幅に改善することが可能である。さらには、湿潤条件下とくに高温時に高い密着性を維持することも可能である。

従って、例えば本発明による導電性ペーストを

用いれば、基材との密着性を大幅に向上することができる。

この新規な銅ペースト等を利用すれば、回路基板上にきわめて信頼性が高く、かつ効果の大きい電磁波ノイズ抑制層を容易にそして安定的に形成することができる。同様に、回路基板の配線用の導体として用いた場合においても、信頼性の高い配線を形成することが可能であるという特徴を有する。

また、本発明は電子機器部品、回路部品の電極等の用途としても有効に使用できる。

特許出願人 花王株式会社

代理人 弁理士 細田芳徳（ほか1名）